

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

NICOLETTI, et al.

Application No.: 10/771,454

Filed: February 5, 2004

For: NON AZEOTROPIC MIXTURES

Group Art Unit: 1711

Examiner: Unknown

Atty. Dkt. No.: 108910-00121

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 8, 2004

Sir:

The benefit of the filing date(s) of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:


**Italian Patent Application No: MI2003 A 000199, filed February 18, 2004**

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

  
Richard J. Berman  
Registration No. 39,107

Customer No. 004372  
ARENT FOX PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W.,  
Suite 400  
Washington, D.C. 20036-5339  
Tel: (202) 857-6000  
Fax: (202) 638-4810  
RJB/ccd



FM

**Ministero delle Attività Produttive**  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per Invenzione Industriale.**

N. MI2003 A 000199

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

**18 FEB. 2004**

IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano*  
Dr.ssa Paola Giuliano

I, DANIELE SAMA  
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on February 6, 2003 (No. MI2003 A 000199)

in the name of SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.



-----

Ministry of the Productive Activities  
General Direction for the Productive Development  
and the Competitiveness  
Patents and Trademarks Italian Office  
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention No.

MI2003 A 000199

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the original  
document filed together with the above  
mentioned application for a patent, the  
data of which result from the enclosed  
filing minuted.

Rome, FEB. 18, 2004

Signed for the Director  
of the Department

Dr. Paola Giuliano

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2707/031/IT

A. APPLICANT (I)

applicant's code ☐ residence code ☐  
1) Surname, name/company, type SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003521920961  
2) Surname, name/company, type   
town, (prov.)/country  identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof.ref.no. ☐  
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151  
Name of patent agency SAMA PATENTS  
Address G.B.Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name   
Address  no.  town  post code  (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./subcl.):   
**"NON AZEOTROPIC MIXTURES"**

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name Surname, name  
1) NICOLETTI ALBERTO 3)   
2) BRAGANTE LETANZIO 4)

F. PRIORITY:

priority code ☐  
country type number date  
1)      
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1)	<u>2</u>	RES/YES	no. <u>33</u>	description with abstract and claims
2)	<u></u>	RES/YES	no. <u>0</u>	drawing figures
3)	<u>1</u>	RES/YES/NO		power of attorney
4)	<u>1</u>	RES/YES/NO		designation of inventor
5)	<u></u>	RES/YES/NO	no. <u></u>	documents of ownership with Italian translations
6)	<u></u>	RES/YES/NO		authorisation
7)	<u></u>	RES/YES/NO		complete name of applicant
8)	receipt for payment of <u>2003</u> Euro <u>291,80=</u>			date <u></u>

Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 06/02/2003 THE APPLICANT (S) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
CONTINUATION YES/NO NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15  
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO. MI2003A 000199 Reg. A  
Year 2003 day SIX of the month of FEBRUARY  
The abovementioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official  
stamp

THE REGISTRAR  
M. CORTONESI

## NON AZEOTROPIC MIXTURES

### ABSTRACT

Non azeotropic mixtures of fluids to obtain polymeric foams comprising:

- HFC 365mfc in the following amounts:
  - from 5 to 7 parts by weight/100 parts of polymer in case of thermoplastic foams;
  - from 20 to 25 parts by weight/100 parts of polyol, in case of polyurethane foams;
- one or more fluorinated compounds, liquid at room temperature and having boiling point from 50°C to 150°C, having formula  $R'-R_f-R$  (I)  
wherein R' and R are as defined in the application.

Description of the industrial invention in the name of:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \*

The present invention relates to fluid mixtures to be used as foaming agents of polymeric foams, in particular polyurethane foams.

More specifically the present invention relates to fluid mixtures to be used as substitutes of HFC 141b to obtain polymeric foams, in particular polyurethane foams, having improved properties as regards the substantial maintenance in the time of thermoinsulating properties, in particular the substantial maintenance in the time of the thermal conductivity.

As known, the thermosetting and thermoplastic polymeric foams are used in the cold thermal insulation and in the building industry.

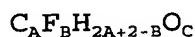
It is known in the prior art to obtain stiff polyurethanes having a closed cell structure and high thermoinsulating performances by using HFC 141b-based formulations, or by technologies which allow the use of foaming agents, cheap but flammable, for example pentanes, however not allowing to reach the performances obtained with HCFC 141b.

Due to newly regulations, the HCFC use will be more and

more limited since they decrease the ozone layer thickness and therefore it is necessary to provide for their substitution with foaming agents having zero ODP.

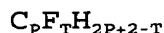
Foaming mixtures for polyurethanes, comprising hydrofluorocarbons and hydrofluoroethers are described in the prior art.

In USP 5,605,882 compositions comprising hydrofluoroethers of formula:



wherein  $A = 2.3$ ;  $3 \leq B \leq 8$ ;  $C = 1.2$ ;

and HFCs having formula:



$1 \leq P \leq 4$ ;  $1 \leq T \leq 8$ , are described.

In the patent it is stated that said compositions can be used as foaming agents for polyolefins and polyurethanes. Said compositions are azeotropic or near azeotropic, i.e. the mixture of the two components has a constant or substantially constant boiling point. The description of this patent is limited to the use of compositions formed of compounds, having formulas as above defined, when they form, as said, azeotropic or near azeotropic compositions. In the patent there is no indication on the use, for the preparation of polyurethane foams, of hydrofluorocarbon and hydrofluoroether mixtures not forming azeotropic or near azeotropic compositions.



USP 6,380,275 describes a method to prepare polyurethane or thermoplastic foams containing pentafluorobutane, preferably 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) and at least a second low boiling foaming agent, selected from hydrocarbons, optionally halogenated, ethers and halogenated ethers, HFC-32, HFC-152a, HFC-134, HFC-245fa, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea. In the patent no indication is given as regards the used halogenated ethers, only the dimethylether is mentioned without giving any example.

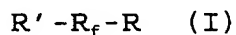
It is also known in the literature, see the publication by A. Albouy et Al. "A status report on the development of HFC blowing agent for rigid polyurethane foams" in "Proceedings world congress '97, Sept. 29-Oct. 1, 1997" pages 514-523, that HFC 365mfc is a drop-in substitute of HFC 141b. However the thermoinsulating properties of the polymeric foams obtained with HFC 365mfc decrease in the time. See the above mentioned publication.

The need was felt to have available fluid mixtures comprising HFC 365mfc, to be used in substitution of HFC 141b to obtain polymeric foams, in particular polyurethane foams, having improved properties as regards the substantial maintenance in the time of the thermoinsulating properties, in particular the substantial maintenance in the time of the thermal conductivity.

The Applicant has surprisingly and unexpectedly found it is possible to solve this technical problem by using near-azeotropic or like-azeotropic mixtures of HFC 365mfc with other fluorinated compounds as defined below.

An object of the present invention is a composition of a near-azeotropic or like-azeotropic mixture of fluids, to be used for preparing polymeric foams, in particular polyurethane foams, comprising:

- HFC 365mfc, having formula  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_3$ , in an amount from 5 to 8 parts by weight/100 parts of polymeric foam;
- one or more fluorinated compounds, liquid at room temperature and having boiling point from  $50^\circ\text{C}$  to  $150^\circ\text{C}$ , preferably from  $60^\circ\text{C}$  to  $130^\circ\text{C}$ , having formula



wherein:

$\text{R}'$  is  $-(\text{O})_{n_0}\text{-C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$ ,  $-(\text{O})_{n_0}\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n$  being an integer from 1 to 4, preferably 1 or 2;  $n_0$  is equal to 0, 1;

$\text{R}$  is:  $-\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$ ,  $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ; wherein

- in the end groups  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  one fluorine atom is optionally substituted with one chlorine atom;
- $n$  is as above defined;  $m$  is an integer from 1 to 3;

$\text{R}_f$  is:

- linear or branched when possible perfluoroalkylene, from 2 to 12 carbon atoms, preferably from 3 to 12 carbon atoms, containing at least one ether oxygen atom, when  $R_f$  has this meaning  $n_0$  in  $R'$  is preferably equal to zero;
- perfluoropolyoxyalkylene comprising units statistically distributed in the chain, the chain being formed of at least two carbon atoms, said units selected from at least one of the following:
  - $(CFXO)$  wherein  $X = F$  or  $CF_3$ ;
  - $(CF_2(CF_2)_dO)$  wherein  $d$  is an integer comprised between 1 and 3;
  - $(C_3F_6O)$ ;

when  $R_f$  is perfluoropolyoxyalkylene  $n_0$  in  $R'$  is preferably equal to 1.

The ratio by weight of the compounds of formula (I) with respect to the HFC 365mfc weight ranges from 0.005 to 0.1, preferably from 0.01 to 0.08.

The total amount of the compounds of formula (I) is from 0.07% to 0.55% in per cent by weight on the final manufactured article.

For polyurethane foams, the total amount of the compounds of formula (I) ranges from 0.2 to 1.5 parts by weight referred

to 100 parts by weight of polyol, HFC 365mfc ranges from 20 to 25 parts by weight/100 parts by weight of polyol, corresponding to from 0.135 to 0.169 moles/100 parts by weight of polyol in the case of polyurethane foams.

The above described compounds of formula (I) generally have a molecular weight from 230 to 500, preferably from 250 to 450. When perfluoropolyoxyalkylene polymeric units are present, molecular weight means the number average molecular weight.

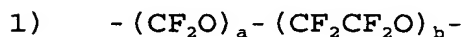
The  $(C_3F_6O)$  unit in  $R_f$  of formula (I) has the following meanings:  $(CF_2CF(CF_3)O)$ ,  $(CF(CF_3)CF_2O)$ .

Preferably in formula (I) R is a group selected from the following:  $-CF_2H$ ,  $-CF_2CF_2H$ ,  $-CFHCF_3$ .

When in formula (I) there is one hydrogen atom in each end group and  $R_f$  is a perfluoropolyoxyalkylene, the compounds are known also as  $\alpha,\omega$ -dihydro-perfluoropolyethers.

When in formula (I)  $R'$  is alkyl, R is perfluoroalkyl and  $R_f$  is perfluoroalkylene containing at least one oxygen atom, the compounds are also known as  $\omega$ -hydro-fluoroethers.

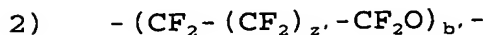
In the fluids of formula (I) preferably  $R_f$  = (per)fluoropolyether chain with n0 of  $R'$  equal to 1,  $R_f$  preferably has one of the following structures:



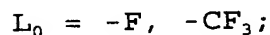
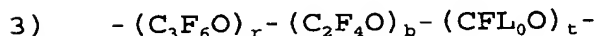
a and b being integers; when a is different from zero,

then  $b/a$  is comprised between 0.3 and 10, extremes included; when  $a$  is equal to zero  $b$  is an integer as defined below;

with  $R$  in formula (I) =  $-C_nF_{2n}H$ ;



wherein  $z'$  is an integer equal to 1 or 2;  $b'$  is as defined below;



$r$ ,  $b$  and  $t$  being integers; when  $b$  and  $t$  are different from zero  $r/b = 0.5-2.0$ ,  $(r+b)/t = 10-30$  and all the units having  $r$ ,  $b$ , and  $t$  indexes are present;

or  $b = t = 0$  and  $r$  satisfies the proviso indicated below;

or  $b = 0$  and  $r$  and  $t$  are different from zero;

$a$ ,  $b$ ,  $b'$ ,  $r$ ,  $t$ , are integers whose sum is such that the compound of formula (I) containing the bivalent  $R_f$  radical has respectively boiling point and molecular weight comprised in the corresponding above mentioned ranges.

The formula (I) fluids can be selected for example from the following:

- $HCF_2O(CF_2CF_2O)_{1,8}(CF_2O)_{1,4}CF_2H$
- $HCF_2O(CF_2CF_2O)_2(CF_2O)_{0,7}CF_2H$
- $HCF_2O(CF_2CF_2O)_3(CF_2O)_{0,4}CF_2H$
- $CF_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2H$

- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$

Preferably the used compounds of formula (I) are selected from the following:

- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$

It is possible to use mixtures of the compounds of formula (I).

In the mixture according to the present invention the HFC 365 mfc amount can be partially substituted, up to 50% by weight of HFC 365 mfc, by co-foaming agents selected from the following:

- hydrofluorocarbons selected from HFC 134a 1,1,1,2 tetrafluoroethane  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ , HFC 227ea 1,1,1,2,3,3,3 heptafluoropropane  $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}_3$ ;
- hydrocarbons having 5-6 carbon atoms, selected from the following: n-pentane, cyclopentane, isopentane, n-hexane.

The amount by weight of the invention composition in the polymeric foam is generally in the range 5-10% by weight with respect to the polymeric foam.

The fluorinated compounds of formula (I) can be prepared according to the methods described in patents US 3,704,214, US 3,715,378, WO 95/32174 and US 5,969,192.

The Applicant has found that HFC 365mfc does not form azeotropic or near azeotropic compositions with the hydrofluorocarbon compounds of formula (I). See the Examples.

Therefore it is surprising and unexpected the use of the present invention compositions to prepare the polymeric foams, maintaining in the time the thermoinsulating properties as above defined. As said, the foaming invention compositions can be used for thermoplastic and thermosetting polymeric foams, they are preferably used for polyurethane foams.

Polyurethanes are polymers produced by reaction of polyols with isocyanates, with formation of urethane bonds. The reaction takes place in the presence of other compounds, among which surfactants and catalysts. When the isocyanate is in excess and in the presence of water (polyisocyanurates) form urethane and ureic bonds, the latter giving more stiff and fire-resistant mixed structures. Usually the polyol mixture at a pressure slightly higher of atmospheric one, additioned with the necessary additives and with the foaming agent (mixture called side B), is mixed with isocyanates (mixture called side A). The mixing takes place in a mixer providing to pour the reactants (polyols, isocyanates and foaming agent) where it is desired to produce the foam. In a more recent but less used technology, when the foaming agent is poor soluble at atmospheric pressure and an increase of its solubilization in polyols is not compatible with the resistance to pressure of the storage and feeding lines, it is sent liquid and under pressure to the mixer, separately from the polyols. This technology allows to increase the amount of poor soluble foaming agent present in the foam with respect to the preceding technology.

It is known to prepare a stiff polyurethane foam it is necessary to mix the following components:

- Polyols, or their mixtures having hydroxyl number,



expressed in  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  from 300 to 1,000, in particular from 300 to 700, and hydroxyl functionality (hydroxyl number/polyol mole) from 2 to 8, in particular from 3 to 8. Said polyols are described in the prior art and include alkylen-oxide reaction products, for example ethylene or propylene oxides, with initiators containing from 2 to 8 active hydrogen atoms per molecule. As examples of initiators it can be mentioned: glycerol, trimethylolpropane, triethanolamine, pentaerythrol, sorbitol and saccharose, polyamines and aminoalcohols. Polymeric polyols suitable to the purpose can be obtained by condensation reaction in suitable ratios of glycols or polyols having a higher functionality with bicarboxylic or polycarboxylic acids.

Other polymeric polyols suitable to the purpose include products having hydroxyl end groups belonging to the classes of polythioethers, polyesteramides, polycarbonates, polyacetals, polyolefins and polysiloxanes.

- Isocyanates: usable polyisocyanates are for example aliphatic, cycloaliphatic, arilaliphatic and aromatic polyisocyanates. Of particular importance are the aromatic diisocyanates as diphenylmethandiisocyanate (MDI) and its derivatives; polymethylen-polyphenylen-polyisocyanate (polymeric MDI). Polyisocyanates having

functionality from 2.4 to 3.0 and in particular from 2.4 to 2.9 are preferably used.

- Surfactants, as for example the usual silicone surfactants and siloxane-oxyalkylene copolymers.
- Catalysts, as for example the tin compounds such as for example tin octoates and dibutyltin dilaurate; tertiary amines as dimethyl-cyclohexyl-amine or triethylen-diamine.
- Flame retardants, as for example halogenated alkyl-phosphates as trichloro-propyl-phosphate.
- H<sub>2</sub>O: the water reaction with isocyanate develops CO<sub>2</sub>, it is to be summed to the foaming agents contained in the foamed closed cells. The water amount is generally in the range 0.5-2.0 parts by weight, in particular 1.25-1.5 parts by weight, for 100 parts by weight of polyols.

The hydrofluoroethers used in the composition of the present invention are soluble in the polyols used for the preparation of polyurethanes, and are chemically inert compounds, they are neither foaming agents nor cell size modifiers. Indeed, by using the present invention composition, the cell sizes of the obtained polyurethane foam are not substantially different from those of the polymeric foam obtained with HFC 365mfc alone. See the Examples.

Surprisingly, as said, the addition of the formula (I)

compounds allows to decrease the thermal conductivity of polymeric foams and to substantially limit the increase occurring with  $\lambda$ -aging. From an industrial point of view it is very important to limit the ageing phenomenon of polymeric foams, in particular polyurethane foams, to maintain in the time the insulating power of the manufactured article.

The ageing phenomenon is common to all foamed polymers formed of stiff cells containing thermally insulating gases. For example PURs (polyurethanes), PIRs (polyisocyanurates), XPS (foamed polystyrene), PE (polyethylene), etc. can be mentioned. The ageing is due to the loss of the insulating gas from the polymeric foam cells, which is gradually substituted by air having a higher thermal conductivity value. Therefore the thermoinsulating properties of the manufactured article gradually worsen.

The Applicant has found that by using mixtures formed of HFC 365 mfc and hydrofluoroethers having boiling point from 30°C to 40°C as co-foaming agents, it is of course possible to obtain polyurethane foams, however they do not maintain in the time the thermoinsulating properties.

The present invention composition can also be used for the preparation of thermoplastic foams, for example for materials as polystyrene and polyethylene.

The foaming agent amount in the thermoplastic foam is ge-

nerally in the range 5-10% by weight with respect to the polymer.

The present invention mixture allows to keep in one vessel the compounds used to prepare the polymeric foams, except the isocyanate reactant. This is an advantage since the mixture can be maintained ready up to the use. From an industrial point of view there is the further advantage that said polymeric foams can be produced by using equipments not operating under pressure and therefore requiring lower investments.

The following Examples illustrate the invention with non limitative purposes.

#### **EXAMPLES**

##### Primary products used in the Examples

##### a) Polyols

The following hydrogenated polyols have been used:

- RN° 490 (Dow Chemical): polyol polyester having hydroxyl number = 490 mg KOH/g.
- Tercarol° G 310 (Enichem): polyol polyether having an hydroxyl number = 600 mg KOH/g.
- Tercarol° G 600 (Enichem): polyol polyether having an hydroxyl number = 290 mg KOH/g.
- Isoexter° 4530 (Coim): aromatic polyol polyester having an hydroxyl number = 510 mg KOH/g.

- Isoexter® 3340 (Coim): aliphatic-aromatic polyol polyester having an hydroxyl number = 360 mg KOH/g.
  - Glendion® RS 0700 (Enichem): polyol polyester having an hydroxyl number = 490 mg KOH/g.
- b) Silicone surfactants
- Tegostab® B8465 (Goldschmidt) polysiloxane-polyoxyalkylenalkylate polymer.
  - RT® 0073 (Cem. Spec.) polysiloxane-polyoxyalkylenalkylate polymer.
- c) Catalysts
- Policat® 8 (Air Product) DMCEA (dimethylcyclohexylamine).
  - Policat® 5 (Air Product) PMDETA (pentamethyl diethylenetriamine).
- d) Physical blowing agents
- HFC 134a (Ausimont S.p.A.)  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ .
  - Methylal or dimethoxymethane (Lambiotte & Cie S.A.)
- e) Polyisocyanates
- MDI Tedimon® 385 (Enichem SpA) polymeric isocyanate with  $\text{NCO} \% = 30.5$ , average functionality = 2.8.

Physical determinations on the polyurethane foam

- Apparent density: ISO 845 method.
- Thermal conductivity: ISO 8301 and ASTM C518 methods. The determination has been carried out after conditioning

for one day at 23°C and 50% of relative humidity. The maximum difference between the experimentally determined value and the real value is not higher as absolute value than 0.20 mW/m.K.

- Determination of the cell sizes and of the cellular size distribution by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Thin sections of a representative foam zone are cut out so as to obtain surfaces having area of some cm<sup>2</sup>. The cutting operation produces surfaces on which a distribution of open cells having a beehive structure can be noticed. On the surface an atomized metal is sprayed so as to have a thickness of 20 nm. The specimens are then analyzed by SEM.

#### General process for the polyurethane foam preparation

The general process for the laboratory preparation of polyurethane and polyisocyanurate foams is described in "Polyurethanes Chemistry and Technology" Volumes I, II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.J.

150 grams of polyols have been additivated and mixed, without particular cautions, in an open vessel with surfactants, catalysts, H<sub>2</sub>O and HFC 365mfc at the concentrations reported in Table I.

The H<sub>2</sub>O and HFC 365mfc amounts reported in Table I have been calculated for obtaining foams having an apparent density

of about 35 Kg/m<sup>3</sup>, which is a density in the commercial foam range (30-36 Kg/m<sup>3</sup>).

120 grams of the so prepared liquid mixture were then poured in a cylindrical polyethylene vessel put under the environment conditions and having 12 cm diameter and 18 cm height. The polyisocyanate was added to the liquid according to the ratios by weight indicated in Table I and then was subjected to mechanical mixing for 15 seconds with a metal blade shaft, at 1,900 rpm.

The mixture was then let freely foam until reaching the maximum volume, i.e. until a further foam foaming did not occur.

The obtained foam was let mature at 70°C overnight to complete the crosslinking reactions. The specimen was then cooled at room temperature for some hours. From the polyethylene vessel some foam specimens were taken for the preparation of the specimens to be submitted to the physical, mechanical characterization reported in Tables I and II. The symbol - in Table 2 means that the determination has not been carried out.

#### EXAMPLE 1 (comparative)

In this Example as physical foaming agent only HFC 365mfc has been used.

The composition is reported in Table I. The effected phy-

sical determinations are reported in Table II.

#### EXAMPLES 2-6

In these Examples HFC 365mfc has been used, additioned with hydrofluoroethers selected from the following:

- $\alpha, \omega$  di-hydro-perfluoropolyethers H-Galden<sup>®</sup>, called H-Galden<sup>®</sup> B, having average molecular weight 325, and average boiling temperature of 94.4°C (Examples 2-3).
- $\alpha, \omega$  di-hydro-perfluoropolyethers H-Galden<sup>®</sup>, called H-Galden<sup>®</sup> C, having average molecular weight 416 and average boiling temperature of 125°C (Example 4).
- $\omega$  hydro-fluoroethers selected from the following:
  - $C_4F_9-O-CH_3$ , Tb = 60°C (HFE<sup>®</sup> 7100, m.w. 250) (ref. Example 6);
  - $(C_3F_7)_2-CF-O-C_2H_5$ , Tb = 128°C (HFE<sup>®</sup> 7500, m.w. 414) (ref. Example 7).

The compositions are reported in Table I. The effected physical determinations are reported in Table II.

By using the above described SEM method, significant differences of the cell sizes in the polyurethane foams obtained in the Examples 2-6 with respect to the foam of the Example 1 comparative, have not been found.

#### Comment to the results reported in Table II

The Table shows that the addition of methylal allows to decrease the foam density and to obtain lower thermal condu-



ctivity values, even after 35 days of conditioning.

EXAMPLE 7 (comparative)

The Example has been carried out according to the above described foam preparation general process, except that to polyols before the foaming reaction only H-Galden® C was added, in an amount by weight corresponding to the HFC 365 mfc moles used in the Examples 1-6.

The liquid mixture after polyisocyanate addition did not produce foam, neither any foaming was observed.

EXAMPLE 8 (comparative)

Mixtures of HFC 365mfc and of additives having the same ratios by weight as those used in the Examples 2-6 were brought to boiling under atmospheric pressure. In no case formation of azeotropes was observed. Furthermore in no case formation of near azeotropic mixtures was observed.

Indeed the boiling temperature of said mixtures did not maintain constant.

EXAMPLE 9 (comparative)

Repetition of the liquid mixture preparation of the Example 2 but using an  $\alpha,\omega$  di-hydro-perfluoropolyether having an average boiling temperature higher than 150°C.

The preparation as described for the Example 2 was repeated (concentration H-Galden® 0.28 parts by weight/100 parts by weight of polyol), but by using a  $\alpha,\omega$  di-hydro-per-

fluoropolyether having an average boiling temperature of 178°C.

The obtained final manufactured article showed a non homogeneous aspect owing to the reactant demixing. Furthermore the cellular structure showed big holes, very large and unhomogeneous cells. The manufactured article was not commercially usable.

EXAMPLES 10-16 (comparative)

Use of some of the azeotropic hydrofluoroether/hydrofluorocarbon compositions described in USP 5,605,882 as foaming agents for polyurethane foams.

7 different azeotropic hydrofluoroether/hydrofluorocarbon compositions have been selected from the list reported for said compositions in Table 1, columns 10-11 of the US patent.

The compositions are reported in Table III and have been used as foaming agents for polyurethane foams.

In a cylindrical polyethylene vessel (diameter 12 cm, height 18 cm) there have been transferred, in sequence, 100 g polyol polyether (hydroxyl number = 500 mg of KOH eq./g) containing a silicone surfactant (1.5% by weight), 2.6 g of water, 2.5 g of N,N-dimethyl-cyclohexylamine (hydroxyl number = 500 mg of KOH eq./g) and the foaming agent amount as from Table IV. Said amount has been calculated so as to have the same number of moles of foaming agent in each Example.

This allows a comparison of the cell size distribution and of the apparent density in the foams obtained in the various Examples. The polyethylene vessel content was carefully mixed for one minute by mechanical stirrer at 1900 rpm.

170 g of polymeric methylenediphenylisocyanate (PMDI - Desmodur® 44V20 Bayer, % by weight NCO = 32.79%, number index (eq. isocyanate/eq. hydroxyl) = 1.1, hydroxyl number = 438 mg KOH eq./g) were then added.

The reaction mixture composition for each Example is reported in Table IV.

The crosslinking reaction has continued until completion, so to allow the complete foam foaming.

From the central part of each foam specimen a portion was then drawn for the visual inspection of the cell size distribution (homogeneity) and for the apparent density determination.

The obtained results are reported in Table V.

The Table shows that in the azeotropic compositions of Table 1 of USP 5,605,882, compositions not utilizable as foaming agents of polymeric foams are also comprised.

Table I

Amount and type of polyols, catalysts, surfactants, water, physical foaming agents and polyisocyanates used in the Examples 1-7. The amounts reported in the Table are expressed in grams referred to 100 g of polyol(s).							
Components	Ex. 1 comp	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7 comp
<u>Polyols</u> RN490	100	100	100	100	100	100	100
<u>Surfactants</u> Tegostab B 8465	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
<u>Catalysts</u> DMCEA	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
PMDETA	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
H <sub>2</sub> O	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<u>Physical foaming agents</u> HFC 365mfc	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	-
<u>Additives</u> H Galden B	-	0.28	1.4	-	-	-	-
H Galden C	-	-	-	0.28	-	-	59.9
HFE 7100	-	-	-	-	0.28	-	-
HFE 7500	-	-	-	-	-	0.28	-
<u>Polyisocyanates</u> Tedimont 385	159	159	159	159	159	159	159

Table II

Physical determinations obtained on the foams of the Examples 1-6: density, thermal conductivity; the same specimens have been used for the determination of the thermal conductivity at 23°C and relative humidity (RH) 50%.						
Determinations	Ex. 1 comp	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
Density Kg/cm <sup>3</sup>	36.5	34.0	34.9	34.9	35.0	35.9
Thermal conductivity mW/m.°K						
- after 1 day	23.4	22.8	23.0	23.0	22.7	22.9
- after 2 days	24.1	23.0	-	23.1	22.9	23.1
- after 3 days	-	23.3	-	23.4	23.2	23.4
- after 4 days	-	23.2	24.2	23.4	23.3	23.4
- after 5 days	-	-	24.2	-	-	-
- after 6 days	24.9	-	24.3	-	24.3	24.4
- after 8 days	25.0	24.2	-	24.4	24.6	24.7
- after 11 days	-	24.5	-	24.8	-	-
- after 12 days	25.8	-	25.3	-	25.2	25.4
- after 15 days	25.9	25.2	25.3	25.3	25.3	25.5
- after 21 days	26.3	25.6	26.0	25.8	25.8	25.9
- after 28 days	26.6	25.9	26.2	25.8	26.0	26.1
- after 35 days	26.8	25.8	26.2	25.8	26.1	26.2

Table III

Ex. Comp	Hydrofluoroethers/hydrofluorocarbons mixtures (E/HFC)		mol. ratio
	Component	Chemical formula	E/HFC
10	134E/HFC236ea	$\text{CHF}_2\text{OCHF}_2/\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$	50/50
11	227eaE/HFC134a	$\text{CF}_3\text{OCHF}_2\text{CF}_3/\text{CH}_2\text{FCF}_3$	60/40
12	143aE/HFC227ea	$\text{CH}_3\text{OCF}_3/\text{CF}_3\text{CHF}_2$	1/99
13	218E/HFC152a	$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3/\text{CH}_3\text{CHF}_2$	50/50
14	236faE/HFC32	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3/\text{CH}_2\text{F}_2$	55/45
15	125E/HFC32	$\text{CHF}_2\text{OCF}_3/\text{CH}_2\text{F}_2$	70/30
16	116E/HFC125	$\text{CF}_3\text{OCF}_3/\text{CHF}_2\text{CF}_3$	20/80

Table IV

Compositions of the formulations used in the Examples 10-16 comparative, comprising the foaming mixtures of Table III. The amounts are in grams.								
Components	Ex. 10 comp	Ex. 11 comp	Ex. 12 comp	Ex. 13 comp	Ex. 14 comp	Ex. 15 comp	Ex. 16 comp	
Polyether polyol	100	100	100	100	100	100	100	
Water	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	
Catalyst	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
134E/HFC236ea 50/50 CHF <sub>2</sub> OCHF <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>2</sub>	23.61	-	-	-	-	-	-	
227eaE/HFC134a 60/40 CF <sub>3</sub> OCHFCF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	-	24.86	-	-	-	-	-	
143aE/HFC227ea 1/99 CH <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	-	-	29.90	-	-	-	-	
218E/HFC152a 50/50 CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	-	-	-	17.73	-	-	-	
236faE/HFC32 55/45 CF <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-	-	-	-	14.89	-	-	
125E/HFC32 70/30 CHF <sub>2</sub> OCF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	16.28	-	
116E/HFC125 20/80 CF <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub> /CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	22.30	
Isocyanate	170	170	170	170	170	170	170	

Table V

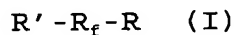
Physical characteristics of the foams obtained with the compositions of Table IV.		
Example	Apparent density Kg/m <sup>3</sup>	Foam morphology
Ex. 10 comp	40	completely foamed foam, coarse cell size distribution (unhomogeneous morphology).
Ex. 11 comp	80	completely foamed foam, coarse cell size distribution
Ex. 12 comp	>200	partially foamed foam, coarse cell size distribution
Ex. 13 comp	>200	partially foamed foam, coarse cell size distribution
Ex. 14 comp	>200	partially foamed foam, coarse cell size distribution
Ex. 15 comp	-	foam does not form.
Ex. 16 comp	-	foam does not form.



## CLAIMS

1. Compositions of fluids for preparing polymeric foams, preferably polyurethane foams, comprising:

- HFC 365mfc from 5 to 8 parts by weight/100 parts of polymeric foam;
- one or more fluorinated compounds, liquid at room temperature and having boiling point from 50°C to 150°C, preferably from 60°C to 130°C, and having formula



wherein:

$R'$  is  $-(O)_{n0} - C_n F_{2n} H$ ,  $-(O)_{n0} - C_n H_{2n+1}$ ,  $n$  being an integer from 1 to 4, preferably 1 or 2;  $n0$  is equal to 0, 1;

$R$  is:  $-C_n F_{2n} H$ ,  $-C_m F_{2m+1}$ ; wherein

- in the end groups  $R$ ,  $R'$  one fluorine atom is optionally substituted with one chlorine atom;
- $n$  is as above defined;  $m$  is an integer from 1 to 3;

$R_f$  is:

- linear or branched when possible perfluoroalkylene, from 2 to 12 carbon atoms, preferably from 3 to 12 carbon atoms,

containing at least one ether oxygen atom, when  $R_f$  has this meaning n0 in  $R'$  is preferably equal to zero;

- perfluoropolyoxyalkylene comprising units statistically distributed in the chain, the chain being formed of at least two carbon atoms, said units selected from at least one of the following:

- $(CFXO)$  wherein  $X = F$  or  $CF_3$ ;
- $(CF_2(CF_2)_dO)$  wherein  $d$  is an integer comprised between 1 and 3;
- $(C_3F_6O)$ ;

when  $R_f$  is perfluoropolyoxyalkylene n0 in  $R'$  is preferably equal to 1.

2. Compositions according to claim 1, wherein the ratio by weight of the compounds of formula (I) to the HFC 365mfc weight ranges from 0.005 to 0.1, preferably from 0.01 to 0.08.
3. Compositions according to claims 1-2, wherein for polyurethane foams, the amount of the compounds of formula (I) ranges from 0.2 to 1.5 parts by weight referred to 100 parts by weight of polyol and HFC 365mfc amount ranges from 20 to 25 parts by weight/100 parts by weight of polyol.

4. Compositions according to claims 1-3, wherein the compounds of formula (I) have a molecular weight from 230 to 500, preferably from 250 to 450.
5. Compositions according to claims 1-4, wherein the  $(C_3F_6O)$  unit in  $R_f$  of formula (I) is selected between  $(CF_2CF(CF_3)O)$  or  $(CF(CF_3)CF_2O)$ .
6. Compositions according to claims 1-5, wherein in formula (I) R is a group selected from the following:  
 $-CF_2H$ ,  $-CF_2CF_2H$  or  $-CFHCF_3$ .
7. Compositions according to claims 1-6, wherein in formula (I)  $n_0$  of  $R'$  equal to 1,  $R_f$  is a (per)fluoropolyether chain selected from the following structures:
  - 1)  $-(CF_2O)_a-(CF_2CF_2O)_b-$   
 $a$  and  $b$  being integers; when  $a$  is different from zero, then  $b/a$  is comprised between 0.3 and 10, extremes included; when  $a$  is equal to zero  $b$  is an integer as defined below;  
 with R in formula (I) =  $-C_nF_{2n}H$ ;
  - 2)  $-(CF_2-(CF_2)_{z'}-CF_2O)_b-$   
 wherein  $z'$  is an integer equal to 1 or 2;  $b'$  is as defined below;
  - 3)  $-(C_3F_6O)_r-(C_2F_4O)_b-(CFL_0O)_t-$   
 $L_0 = -F, -CF_3$ ;  
 $r, b$  and  $t$  being integers; when  $b$  and  $t$  are diffe-

rent from zero  $r/b = 0.5-2.0$ ,  $(r+b)/t = 10-30$  and all the units having  $r$ ,  $b$ , and  $t$  indexes are present;

or  $b = t = 0$  and  $r$  satisfies the proviso indicated below;

or  $b = 0$  and  $r$  and  $t$  are different from zero;

$a$ ,  $b$ ,  $b'$ ,  $r$ ,  $t$ , are integers whose sum is such that the compound of formula (I) containing the bivalent  $R_f$  radical has boiling point in the above mentioned range.

8. Compositions according to claims 1-7, wherein the fluids of formula (I) are selected from the following:

- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1,8}(\text{CF}_2\text{O})_{1,4}\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{O})_{0,7}\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3(\text{CF}_2\text{O})_{0,4}\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$

- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$

9. Compositions according to claim 8, wherein the fluids of formula (I) are selected from the following:

$\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  
 $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$ ,  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$  .

10. Compositions according to claims 1-9, wherein the HFC 365mfc amount is substituted, up to 50% by weight of HFC 365mfc, by co-foaming agents selected from the following:

- hydrofluorocarbons selected from HFC 134a 1,1,1,2 tetrafluoroethane  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ , HFC 227ea 1,1,1,2,3,3,3 heptafluoropropane  $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}_3$ ;
- hydrocarbons having 5-6 carbon atoms, selected from the following: n-pentane, cyclopentane, isopentane, n-hexane.

11. Polymeric foams, preferably polyurethane foams, containing in per cent by weight on the total, from 5 to 10% of the compositions of claims 1-10.

12. Foams according to claim 11, selected between the polyurethane or thermoplastic foams.

13. Use of the compositions according to claims 1-10 to pre-

pare polymeric foams, preferably polyurethane foams.

AF 2707/031/IT

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
 Residenza MILANO codice 0000003321920961  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151  
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS  
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"MISCELE NON AZEOTROPICHE"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) NICOLETTI ALBERTO 3) \_\_\_\_\_  
 2) BRAGANTE LETANZIO 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 33 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....  
 Doc. 2) 1 PROV n. tav. 1 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
 Doc. 3) 1 RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....  
 Doc. 5) 1 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
 Doc. 6) 1 RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
 Doc. 7) 1

## SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro

DUECENTO VANTANO/80=

obbligatorio

COMPILATO IL 06/02/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

codice 155

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000199

Reg. A.

L'anno DUEMILATRE

SEI

del mese di

FEBBRAIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

[Signature]  
 L'UFFICIALE ROGANTE  
M. CORTONESI

REG. A

DATA DI DEPOSITO

~~L06/L02/L2003~~ AF 2707/031

NUMERO BREVETTO

**DATA DI RILASCIO**

W/W/W

**B. TITOLO**

### "MISCELE NON AZEOTROPICHE"

## L. RIASSUNTO

Miscela non azeotropiche di fluidi per ottenere schiume polimeriche comprendenti:

- HFC 365mfc nelle seguenti quantità:
- da 5 a 7 parti in peso/100 parti di polimero nel caso di schiume termoplastiche;
  - da 20 a 25 parti in peso/100 parti in peso di poliolo, nel caso di schiume poliuretatiche;
- uno o più composti fluorurati, liquidi a temperatura ambiente e aventi punto di ebollizione da 50°C a 150°C, aventi formula  $R'-R_f-R$  (I)
- in cui  $R'$  e  $R$  sono come definiti nella domanda.

## M. DISEGNO







Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \* **MI 2003 A 0 0 0 1 9 9**

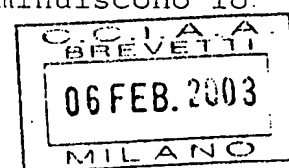
La presente invenzione riguarda miscele di fluidi da utilizzarsi come espandenti di schiume polimeriche, in particolare schiume poliuretatiche.

Più in particolare la presente invenzione riguarda miscele di fluidi da utilizzare in sostituzione di HFC 141b per ottenere schiume polimeriche, in particolare schiume poliuretatiche, aventi migliorate proprietà per quanto riguarda il sostanziale mantenimento nel tempo delle proprietà termoisolanti, in particolare il sostanziale mantenimento nel tempo della conducibilità termica.

Come noto, le schiume polimeriche, sia termoindurenti che termoplastiche, sono utilizzate nell'isolamento termico del freddo e nell'edilizia.

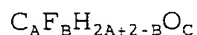
E' noto nell'arte ottenere poliuretani rigidi con struttura a celle chiuse e con elevate prestazioni termoisolanti mediante l'impiego di formulazioni a base di HCFC 141b, oppure con tecnologie che consentono l'uso di espandenti poco costosi ma infiammabili, ad esempio pentani, che però non consentono di raggiungere le prestazioni che si ottengono con HCFC 141b.

In base alle norme recentemente entrate in vigore l'uso degli HCFC verrà sempre più limitato in quanto diminuiscono lo.



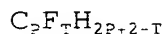
spessore dello strato di ozono e quindi occorre provvedere alla loro sostituzione con espandenti con zero ODP.

Nell'arte nota sono descritte miscele espandenti per poliuretani, comprendenti idrofluorocarburi ed idrofluoroeteri. Nel brevetto US 5.605.882 si descrivono composizioni comprendenti idrofluoroeteri di formula:



in cui  $A = 2, 3$ ;  $3 \leq B \leq 8$ ;  $C = 1, 2$ ;

e HFC aventi formula:



$1 \leq P \leq 4$ ;  $1 \leq T \leq 8$ .

Nel brevetto si afferma che dette composizioni possono essere utilizzate come agenti espandenti per poliolefine e poliuretani. Dette composizioni sono azeotropiche o quasi azeotropiche, vale a dire la miscela dei due componenti ha un punto di ebollizione costante o sostanzialmente costante. L'insegnamento di questo brevetto è limitato all'utilizzo di composizioni costituite da composti, aventi formule come sopra definite, quando essi formano, come detto, composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche. Nel brevetto non vi è alcuna indicazione sull'utilizzo nella formazione di schiume poliuretatiche di miscele di idrofluorocarburi ed idrofluoroeteri che non formino composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche.

Il brevetto US 6.380.275 descrive un metodo per preparare schiume poliuretatiche o termoplastiche contenenti pentafluoro-

robutano, preferibilmente 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) e almeno un secondo espandente basso bollente, scelto tra idrocarburi, opzionalmente alogenati, eteri ed eteri alogenati, HFC-32, HFC-152a, HFC-134, HFC-245fa, HFC-236ea, HFC-236fa, HFC-227ea. Nel brevetto non viene data alcuna indicazione riguardo agli eteri alogenati che si utilizzano, viene citato solo il dimetiletere senza dare nessun esempio.

E' anche noto in letteratura, si veda l'articolo di A. Albouy et Al. "A status report on the development of HFC blowing agent for rigid polyurethane foams" in "Proceedings world congress '97, Sept. 29-Oct. 1, 1997" pp. 514-523, che HFC 141b può essere sostituito con HFC 365mfc (drop-in substitute). Tuttavia le proprietà termoisolanti delle schiume polimeriche che si ottengono con HFC 365mfc diminuiscono nel tempo. Si veda l'articolo sopra citato.

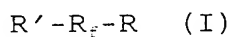
Era sentita l'esigenza di avere a disposizione miscele di fluidi comprendenti HFC 365mfc, da utilizzare in sostituzione di HFC 141b per ottenere schiume polimeriche, in particolare schiume poliuretatiche, che avessero migliorate proprietà per quanto riguarda il sostanziale mantenimento nel tempo delle proprietà termoisolanti, in particolare il sostanziale mantenimento nel tempo della conducibilità termica.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che é possibile risolvere questo problema tecnico, utilizzando miscele non azeotropiche, né quasi azeotropiche

(near-azeotropic or like-azeotropic) di HFC 365mfc con altri composti fluorurati come sotto definiti.

Costituisce un oggetto della presente invenzione una composizione di una miscela non azeotropica, né quasi azeotropica di fluidi, da utilizzare per espandere schiume polimeriche, in particolare schiume poliuretatiche, comprendente:

- HFC 365mfc, avente formula  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_3$ , in quantità da 5 a 8 parti in peso/100 parti di schiuma polimerica;
- uno o più composti fluorurati, liquidi a temperatura ambiente e aventi punto di ebollizione da  $50^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ , preferibilmente da  $60^\circ\text{C}$  a  $130^\circ\text{C}$ , e aventi formula



in cui:

$\text{R}'$  é  $-(\text{O})_{n0}\text{-C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$ ,  $-(\text{O})_{n0}\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ , essendo  $n$  un intero da 1 a 4, preferibilmente 1 oppure 2;  $n0$  é uguale a 0, 1;

$\text{R}$  é:  $-\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{H}$ ,  $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ; in cui

- nei terminali  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  un atomo di fluoro é opzionalmente sostituito con un atomo di cloro;
- $n$  é come sopra definito;  $m$  é un intero da 1 a 3;

$\text{R}_f$  é:

- perfluoroalchilene lineare, ramificato quando possibile, da 2 a 12 atomi di carbonio,



OV

preferibilmente da 3 a 12 atomi di carbonio, contenente almeno un atomo di ossigeno eterico, quando  $R_f$  ha questo significato n0 in  $R'$  é preferibilmente uguale a zero;

- perfluoropoliossialchilene comprendente unità distribuite statisticamente in catena, la catena essendo costituita da almeno due atomi di carbonio, dette unità scelte tra almeno una delle seguenti:

- $(CFXO)$  in cui  $X = F$  oppure  $CF_3$ ;
- $(CF_2(CF_2)_dO)$  in cui  $d$  è un intero compreso tra 1 e 3;
- $(C_3F_6O)$ ;

quando  $R_f$  é perfluoropoliossialchilene n0 in  $R'$  é preferibilmente uguale a 1.

Il rapporto in peso dei composti di formula (I) rispetto al peso di HFC 365mfc varia da 0,005 a 0,1, preferibilmente da 0,01 a 0,08.

La quantità complessiva dei composti di formula (I) é da 0,07% a 0,55% espressa come per cento in peso sul manufatto finale.

Nel caso di schiume poliuretatiche, la quantità complessiva dei composti di formula (I) é da 0,2 a 1,5 parti in peso riferita a 100 parti in peso di poliolo e HFC 365mfc é da 20 a 25 parti in peso/100 parti in peso di poliolo, corrispondenti

a da 0,135 a 0,169 moli/100 parti in peso di poliolo nel caso di schiume poliuretatiche.

I composti di formula (I) sopra descritti hanno in genere un peso molecolare da 230 a 500, preferibilmente da 250 a 450. Nel caso in cui sono presenti unità polimeriche perfluoropoliossialchileniche per peso molecolare si intende il peso molecolare medio numerico.

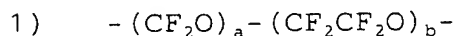
L'unità  $(C_3F_8O)$  in  $R_f$  di formula (I) ha i seguenti significati:  $(CF_2CF(CF_3)O)$ ,  $(CF(CF_3)CF_2O)$ .

Preferibilmente nella formula (I)  $R$  è un gruppo scelto tra i seguenti:  $-CF_2H$ ,  $-CF_2CF_2H$ ,  $-CFHCF_3$ .

Quando in formula (I) vi è un atomo di idrogeno in ciascun gruppo terminale ed  $R_f$  è un perfluoropoliossialchilene, i composti sono noti anche come  $\alpha, \omega$ -diidro-perfluoropolieteri.

Quando in formula (I)  $R'$  è alchile,  $R$  è perfluoroalchile e  $R_f$  è perfluoroalchilene contenente almeno un atomo di ossigeno, i composti sono noti anche come  $\omega$ -idro-fluoroeteri.

Nei fluidi di formula (I) preferibilmente  $R_f$  = catena (per)fluoropolieterica con  $n_0$  di  $R'$  uguale a 1,  $R_f$  preferibilmente ha una delle strutture seguenti:

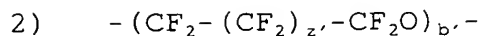


$a$  e  $b$  essendo numeri interi; quando  $a$  è diverso da zero, allora  $b/a$  è compreso tra 0,3 e 10, estremi inclusi;

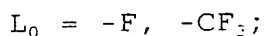
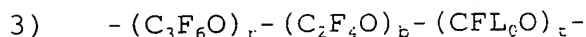
quando  $a$  è uguale a zero  $b$  è un intero come sotto definito;



con R in formula (I) =  $-C_nF_{2n}H$ ;



dove  $z'$  è un intero uguale a 1 o 2;  $b'$  é come sotto definito;



essendo  $r, b$  e  $t$  numeri interi; quando  $b$  e  $t$  sono diversi da zero  $r/b = 0,5-2,0$ ,  $(r+b)/t = 10-30$  e sono presenti tutte le unità con indici  $r, b$ , e  $t$ ;

oppure  $b = t = 0$  ed  $r$  soddisfa la condizione sotto indicata;

oppure  $b = 0$  ed  $r$  e  $t$  sono diversi da zero;

$a, b, b', r, t$ , sono numeri interi la cui somma é tale che il composto di formula (I) contenente il radicale bivalente  $R_f$  ha rispettivamente punto di ebollizione e peso molecolare compresi nei corrispondenti intervalli sopra indicati.

I fluidi di formula (I) possono essere scelti ad esempio tra i seguenti:

- $HCF_2O(CF_2CF_2O)_{1,8}(CF_2O)_{1,4}CF_2H$
- $HCF_2O(CF_2CF_2O)_2(CF_2O)_{0,7}CF_2H$
- $HCF_2O(CF_2CF_2O)_3(CF_2O)_{0,4}CF_2H$
- $CF_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2H$
- $CF_3O(CF_2CF_2O)_2(CF_2O)CF_2H$
- $CF_3O(CF_2CF(CF_3)O)_2CF_2H$
- $HCF_2CF_2O(CF_2CF_2O)CF_2CF_2H$



- $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$

Preferibilmente i composti di formula (I) utilizzati sono scelti tra i seguenti:

- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$

E' possibile utilizzare miscele dei composti di formula (I).

Nella miscela secondo la presente invenzione la quantità di HFC 365 mfc può essere parzialmente sostituita, fino al 50% in peso di HFC 365 mfc, da co-espandenti scelti tra i seguenti:





- idrofluorocarburi scelti tra HFC 134a 1,1,1,2 tetrafluoroetano  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ , HFC 227ea 1,1,1,2,3,3,3 eptafluoropropano  $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}_3$ ;
- idrocarburi con 5-6 atomi di carbonio, scelti tra i seguenti: n-pentano, ciclopentano, isopentano, n-esano.

La quantità in peso della composizione dell'invenzione nella schiuma polimerica é generalmente nell'intervallo 5-10% in peso rispetto alla schiuma polimerica.

I composti fluorurati di formula (I) possono essere preparati secondo i metodi descritti nei brevetti US 3.704.214, US 3.715.378, WO 95/32174 e US 5.969.192.

La Richiedente ha trovato che HFC 365mfc non forma composizioni azeotropiche o quasi azeotropiche con gli idrofluoroeteri di formula (I). Si vedano gli esempi.

Quindi risulta sorprendente ed inaspettato l'utilizzo delle composizioni della presente invenzione per la formazione di schiume polimeriche, che mantengono nel tempo le proprietà termoisolanti come sopra definite. Come detto, le composizioni espandenti dell'invenzione possono essere utilizzate per schiume polimeriche sia termoplastiche che termoindurenti, preferibilmente vengono utilizzate per schiume poliuretaniche.

Il poliuretano è un polimero prodotto dalla reazione dei polioli con gli isocianati, con formazione di legami uretani. La reazione avviene in presenza di altri composti, tra i quali tensioattivi e catalizzatori. Quando l'isocianato è in

escesso e in presenza di acqua, si formano le strutture miste di legami uretanici ed ureici, più rigide e resistenti al fuoco (poliisocianurati). Usualmente la miscela di polioli a pressione poco più che atmosferica, addizionata degli additivi necessari e dell'espandente (miscela chiamata side B), viene avviata al mescolamento con gli isocianati (miscela chiamata side A). Il mescolamento avviene in un miscelatore che provvede a versare i reagenti (polioli, isocianati ed espandente) nel luogo dove si vuole produrre la schiuma. In una tecnologia più recente, ma meno diffusa, quando l'espandente è poco solubile a pressione atmosferica e un incremento della sua solubilizzazione nei polioli non è compatibile con la resistenza alla pressione delle linee di stoccaggio e di alimentazione, esso viene avviato liquido e sotto pressione al miscelatore, separatamente dai polioli. Questa tecnologia consente di aumentare la quantità di espandente poco solubile presente nell'espanso rispetto alla tecnologia precedente.

E' noto che per preparare una schiuma poliuretanica rigida occorre miscelare i seguenti componenti:

- Polioli, o miscele di polioli aventi numero di ossidrile, espresso come  $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$  da 300 a 1000, in particolare da 300 a 700, e funzionalità ossidrilica (numero di ossidrili/mole poliolo) da 2 a 8 e in particolare da 3 a 8.

Detti polioli sono descritti nell'arte nota e includono prodotti di reazione di alchilen-ossidi, per esempio os-

sidi di etilene o propilene, con iniziatori contenenti da 2 a 8 atomi di idrogeno attivo per molecola. Come esempi di iniziatori si possono indicare i seguenti: glicerolo, trimetilolpropano, trietanolammina, pentaeritrolo, sorbitolo e saccarosio, poliammine e amminoalcoli.

Polioli polimerici adatti allo scopo possono essere ottenuti per reazione di condensazione in appropriate proporzioni di glicoli o polioli aventi più alta funzionalità con acidi bicarbossilici o policarbossilici.

Altri polioli polimerici adatti allo scopo includono prodotti con terminali ossidrilici appartenenti alle classi dei politioeteri, poliesterammi, policarbonati, poliacetali, poliolefine e polisilossani.

- Isocianati: i poliisocianati che possono essere utilizzati sono ad esempio poliisocianati alifatici, cicloalifatici, arilalifatici e aromatici. Di particolare importanza sono i diisocianati aromatici come il difenilmetandiisocianato (MDI) e suoi derivati; il polimetilen-polifenilen-poliisocianato (MDI polimerico). Sono preferibilmente usati poliisocianati con funzionalità da 2,4 a 3,0 e in particolare da 2,4 a 2,9.
- Tensioattivi, come ad esempio i comuni tensioattivi siliconici e i copolimeri silossano-ossialchilenici.
- Catalizzatori, come ad esempio i composti di stagno come ad esempio ottoati di stagno e il dibutilstagnodilaurato;

SV

le ammine terziarie come la dimetil-cicloesil-ammina o trietilen-diammina.

- Ritardanti di fiamma, come ad esempio gli alchilfosfati alogenati come il tricloro-propil-fosfato.
- $H_2O$ : la reazione di acqua con isocianato sviluppa  $CO_2$ , che si somma agli espandenti contenuti nelle celle chiuse dell'espanso. La quantità di acqua é generalmente compresa da 0,5 a 2,0 parti in peso, in particolare da 1,25 a 1,5 parti in peso, per 100 parti in peso di polioli.

Gli idrofluoroeteri utilizzati nella composizione della presente invenzione sono solubili nei polioli utilizzati per la preparazione dei poliuretani, e sono composti chimicamente inerti, non sono espandenti e neppure modificatori di dimensione di cella. Infatti, impiegando la composizione della presente invenzione, le dimensioni delle celle della schiuma poliuretanică che si ottiene non sono sostanzialmente diverse da quelle della schiuma polimerica ottenuta con solo HFC 365mfc. Si vedano gli esempi.

Sorprendentemente, come detto, l'aggiunta dei composti di formula (I) consente di diminuire la conducibilità termica delle schiume polimeriche e di limitare sostanzialmente l'aumento che si verifica con l'invecchiamento del materiale ("aging"). Da un punto di vista industriale riveste fondamentale importanza limitare il fenomeno dell'invecchiamento delle schiume polimeriche, in particolare poliuretanică, per mante-





nere il potere isolante del manufatto nel tempo.

Il fenomeno dell'invecchiamento è comune a tutti i polimeri espansi formati da celle rigide contenenti gas termicamente isolanti. Ad esempio si possono citare i PUR (poliuretani), PIR (poliisocianurati), XPS (polistirene espanso), PE (polietilene), ecc. L'invecchiamento è dovuto alla fuoriuscita del gas isolante dalle celle della schiuma polimerica, il quale viene gradualmente sostituito dall'aria che ha un valore di conducibilità termica maggiore. Pertanto le proprietà termoisolanti del manufatto gradualmente peggiorano.

La Richiedente ha trovato che utilizzando miscele formate da HFC 365 mfc e idrofluoroeteri aventi punto di ebollizione da 30°C a 40°C come co-espandenti, è possibile si ottenere schiume poliuretatiche, tuttavia esse non conservano nel tempo le proprietà termoisolanti.

La composizione della presente invenzione può essere utilizzata anche per la preparazione di schiume termoplastiche, ad esempio per materiali come polistirene e polietilene.

La quantità di espandente nella schiuma termoplastica è generalmente nell'intervallo 5-10% in peso rispetto al polimero.

La miscela della presente invenzione consente di conservare in un unico contenitore i composti che si utilizzano per preparare le schiume polimeriche, tranne il reagente isocianato. Questo costituisce un vantaggio in quanto la miscela può

essere conservata pronta fino al momento dell'utilizzo. Da un punto di vista industriale si ha l'ulteriore vantaggio che dette schiume polimeriche possono essere prodotte utilizzando apparecchiature che non operano sotto pressione e che quindi richiedono minori investimenti.

I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo l'invenzione.

#### ESEMPI

##### Materie prime utilizzate negli esempi

##### a) Polioli

Sono stati utilizzati i seguenti polioli idrogenati:

- RN<sup>®</sup> 490 (Dow Chemical): poliolo poliestere avente numero di ossidrili = 490 mg KOH/g.
- Tercarol<sup>®</sup> G 310 (Enichem): poliolo polietere a numero di ossidrili = 600 mg KOH/g.
- Tercarol<sup>®</sup> G 600 (Enichem): poliolo polietere a numero di ossidrili = 290 mg KOH/g.
- Isoexter<sup>®</sup> 4530 (Coim): poliolo poliestere aromatico a numero di ossidrili = 510 mg KOH/g.
- Isoexter<sup>®</sup> 3340 (Coim): poliolo poliestere alifatico-aromatico a numero di ossidrili = 360 mg KOH/g.
- Glendion<sup>®</sup> RS 0700 (Enichem): poliolo poliestere con numero di ossidrili = 490 mg KOH/g.

##### b) Tensioattivi siliconici

- Tegostab<sup>®</sup> B8465 (Goldschmidt) copolimero polisilos-



sano-poliossalchilenalchilato.

- RT\* 0073 (Cem. Spec.) copolimero polisilossano-poliossalchilenalchilato.

c) Catalizzatori

- Policat\* 8 (Air Product) DMCEA (dimetilcicloesilamina).
- Policat\* 5 (Air Product) PMDETA (pentametil dietilentiarammina).

d) Agenti espandenti fisici (physical blowing agents)

- HFC 134a (Ausimont S.p.A.)  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ .
- Methylal o dimetossimetano (Lambiotte & Cie S.A.)

e) Poliisocianati

MDI Tedimon\* 385 (Enichem SpA) isocianato polimerico con  $\text{NCO} \% = 30,5$ , funzionalità media = 2,8.

Determinazioni fisiche sulla schiuma di poliuretano

- Densità apparente: norma ISO 845.
- Conducibilità termica: norma ISO 8301 e ASTM C518. La determinazione é stata effettuata dopo condizionamento per un giorno a 23°C e 50% di umidità relativa. Lo scarto massimo tra il valore misurato sperimentalmente e quello vero non é superiore in valore assoluto a 0,20 mW/m.K.
- Determinazione delle dimensioni della cella e della distribuzione delle dimensioni cellulare per Scanning Electron Microscopy (SEM).

Sezioni sottili di una zona rappresentativa della schiuma

vengono ritagliate in modo da ottenere superfici aventi area di qualche  $\text{cm}^2$ . L'operazione di taglio produce delle superfici su cui si può osservare una distribuzione di celle aperte a struttura tipo alveare. Sulla superficie viene spruzzato un metallo atomizzato in modo da avere uno spessore di 20 nm. I campioni sono poi analizzati mediante SEM.

Procedimento generale per la preparazione dell'espanso di poliuretano

Il procedimento generale per la preparazione di laboratorio di schiume di poliuretano e polisocianurato è descritto in "Polyurethanes Chemistry and Technology" Volumes I, II, Saunders and Frisch, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.J.

Grammi 150 di polioli sono stati additivati e mescolati, senza particolari precauzioni, in un contenitore aperto con tensioattivi, catalizzatori,  $\text{H}_2\text{O}$  e HFC 365mfc nelle concentrazioni riportate in Tabella I.

Le quantità di  $\text{H}_2\text{O}$  e HFC 365mfc riportate in Tabella I sono state calcolate per l'ottenimento di espansi con densità apparente di circa  $35 \text{ Kg/m}^3$ , che è una densità nel range delle schiume commerciali ( $30\text{-}36 \text{ Kg/m}^3$ ).

Grammi 120 della miscela liquida così preparata venivano poi versati in un contenitore cilindrico di polietilene posto nelle condizioni dell'ambiente e avente diametro 12 cm e altezza 18 cm. Al liquido veniva aggiunto il poliisocianato se-





condo i rapporti in peso indicati in Tabella I e poi veniva sottoposto a miscelazione meccanica per 15 secondi con un albero a pale metallico, a 1900 rpm.

La miscela veniva quindi lasciata espandere liberamente fino al raggiungimento del massimo volume, vale a dire fino a quando non si aveva ulteriore espansione della schiuma.

L'espanso ottenuto veniva lasciato in maturazione a 70°C per una notte per completare le reazioni di reticolazione. Il campione veniva poi raffreddato a temperatura ambiente per qualche ora. Dal contenitore di polietilene venivano prelevati alcuni campioni di espanso per la preparazione dei provini da sottoporre alle caratterizzazioni fisiche, meccaniche riportate nelle Tabelle I e II. Il simbolo - nella Tabella 2 sta ad indicare che la determinazione non è stata effettuata.

#### **ESEMPIO 1 Confronto**

In questo esempio come espandente fisico è stato utilizzato solo HFC 365mfc.

La composizione è riportata in Tabella I. In Tabella II le determinazioni fisiche che sono state effettuate.

#### **ESEMPI 2-6**

In questi esempi è stato utilizzato HFC 365mfc additivato con idrofluoroeteri scelti tra i seguenti:

- $\alpha, \omega$  di-idro-perfluoropolietteri H-Galden\*, chiamato H-Galden\* B, avente peso molecolare medio 325, e temperatura media di ebollizione di 94,4°C (esempi 2-3).

- $\alpha, \omega$  di-idro-perfluoropolieteri H-Galden\*, chiamato H-Galden\* C, avente peso molecolare medio 416 e temperatura media di ebollizione di 125°C (esempio 4).
- $\omega$  idro-fluoroeteri scelti tra i seguenti:
  - $C_4F_9-O-CH_3$ , Tb = 60°C (HFE\* 7100, p.m. 250) (rif. esempio 6);
  - $(C_3F_7)_2-CF-O-C_2H_5$ , Tb = 128°C (HFE\* 7500, p.m. 414) (rif. esempio 7).

Le composizioni sono riportate in Tabella I. In Tabella II le determinazioni fisiche che sono state effettuate.

Utilizzando il metodo SEM sopra descritto non sono state trovate differenze significative delle dimensioni delle celle nelle schiume poliuretaniche ottenute negli esempi 2-6 rispetto alla schiuma dell'esempio 1 confronto.

#### Commento ai risultati riportati in Tabella II

La Tabella mostra che l'aggiunta di metilale consente di diminuire la densità della schiuma e di ottenere valori di conducibilità termica inferiori, anche dopo 35 giorni di condizionamento.

#### **ESEMPIO 7 Confronto**

L'esempio è stato realizzato secondo il procedimento generale di preparazione dell'espanso sopra descritto, tranne che ai polioli prima della reazione di foaming è stato aggiunto solo H-Galden\* C, in una quantità in peso corrispondente alle moli di HFC 365 mfc utilizzate negli esempi 1-6.

La miscela liquida dopo aggiunta dei poliisocianati non ha prodotto schiuma, né si é osservata alcuna espansione.

#### ESEMPIO 8 Confronto

Miscele di HFC365mfc e di additivi aventi i medesimi rapporti in peso di quelle utilizzate negli esempi 2-6 sono state portate all'ebollizione a pressione atmosferica. In nessun caso si é osservata la formazione di azeotropi. Inoltre in nessun caso si é osservata la formazione di miscele quasi-azeotropiche.

Infatti la temperatura di ebollizione di queste miscele non si é mantenuta costante.

#### ESEMPIO 9 Confronto

Ripetizione della preparazione della miscela liquida dell'esempio 2 ma utilizzando un  $\alpha,\omega$  di-idro-perfluoropolietere avente temperatura media di ebollizione superiore a 150°C

E' stata ripetuta la preparazione come descritta per l'esempio 2 (concentrazione H-Galden\* 0,28 parti in peso/100 parti in peso di poliolo), ma utilizzando un  $\alpha,\omega$  di-idro-perfluoropolietere avente temperatura media di ebollizione di 178°C.

Il manufatto finale che é stato ottenuto presentava un aspetto non-omogeneo a causa della demiscelazione dei reagenti. Inoltre la struttura cellulare presentava grossi buchi, celle molto grosse e disomogenee. Il manufatto non era commercialmente utilizzabile.

OV

## ESEMPI 10-16 Confronto

Impiego di alcune delle composizioni azeotropiche idrofluoroetere/idrofluorocarburo descritte nel brevetto US 5.605.882 come espandenti per schiume poliuretaniche

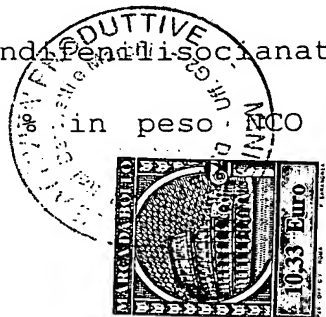
7 diverse composizioni azeotropiche idrofluoroetere/idrofluorocarburo sono state scelte dalla lista riportata per dette composizioni in Tabella 1, colonne 10-11 del brevetto USA.

Le composizioni sono riportate in Tabella III e sono state utilizzate come espandenti per schiume poliuretaniche.

In un recipiente cilindrico di polietilene (diametro 12 cm, altezza 18 cm) sono stati trasferiti, in successione, 100 g di polietere poliolo (numero di ossidrili = 500 mg di KOH eq./g) contenente un tensioattivo siliconico (1,5% in peso), 2,6 g di acqua, 2,5 g di N,N-dimetil-cicloesilammina (numero di ossidrili = 500 mg di KOH eq./g) e la quantità di agente espandente come da Tabella IV. Detta quantità è stata calcolata in modo da avere il medesimo numero di moli di espandente in ciascun esempio.

Questo consente un confronto della distribuzione della dimensione delle celle e della densità apparente nelle schiume ottenute nei vari esempi. Il contenuto del recipiente di polietilene è stato accuratamente mescolato per un minuto mediante agitatore meccanico a 1900 rpm.

Sono stati poi aggiunti 170 g di metilendifenilisocianato polimerico (PMDI - Desmodur® 44V20 Bayer, in peso. NCO =



32,79%, indice numerico (eq. isocianato/eq. ossidrile) = 1,1,  
numero di ossidrili = 438 mg KOH eq./g).

La composizione della miscela di reazione per ciascun esempio é riportata in Tabella IV.

La reazione di reticolazione é proseguita fino a completamento, in modo da permettere l'espansione completa delle schiume.

Dalla parte centrale di ciascun campione di schiuma é stata poi prelevata una porzione per l'ispezione visiva della distribuzione delle dimensioni delle celle (omogeneità) e per la determinazione della densità apparente.

In Tabella V sono riportati i risultati ottenuti.

La Tabella illustra che nelle composizioni azeotropiche della Tabella 1 del brevetto US 5.605.882 sono comprese anche composizioni non utilizzabili come espandenti di schiume polimeriche.

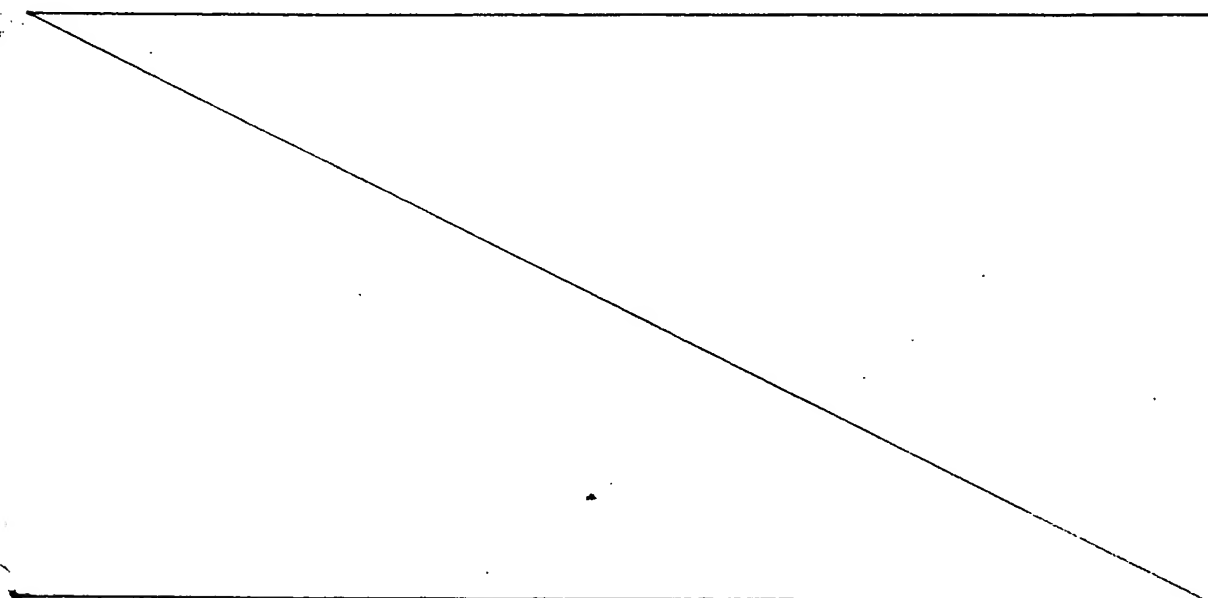


Tabella I

Quantità e tipo di polioli, catalizzatori, tensioattivi, acqua, espandenti fisici e poliisocianati utilizzati negli esempi 1-7. Le quantità riportate in Tabella sono espresse in grammi riferite a 100 g di poliolo(i).

Componenti	Es. 1 cfr	Es. 2	Es. 3	Es. 4	Es. 5	Es. 6	Es. 7 cfr
<u>Polioli</u> RN490	100	100	100	100	100	100	100
<u>Tensioattivi</u> Tegostab B 8465	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
<u>Catalizzatori</u> DMCEA PMDETA	1,4 0,4	1,4 0,4	1,4 0,4	1,4 0,4	1,4 0,4	1,4 0,4	1,4 0,4
H <sub>2</sub> O	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
<u>Espandenti fisici</u> HFC 365 mfc	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	-
<u>Additivi</u> H Galden B H Galden C HFE 7100 HFE 7500	- - - -	0,28 - - -	1,4 - - -	- 0,28 - -	- - 0,28 -	- - - 0,28	- 59,9 - -
<u>Poliisocianati</u> Tedimont 385	159	159	159	159	159	159	159



Tabella II

Determinazioni fisiche ottenute sulle schiume degli esempi 1-6: densità, conducibilità termica; gli stessi campioni sono stati utilizzati per la determinazione della conducibilità termica a 23°C e umidità relativa (RH) 50%.						
determinazioni	Es. 1 cfr	Es. 2	Es. 3	Es. 4	Es. 5	Es. 6
Densità Kg/cm <sup>3</sup>	36,5	34,0	34,9	34,9	35,0	35,9
Conducibilità termica mW/m. °K						
- dopo 1 giorno	23,4	22,8	23,0	23,0	22,7	22,9
- dopo 2 giorni	24,1	23,0	-	23,1	22,9	23,1
- dopo 3 giorni	-	23,3	-	23,4	23,2	23,4
- dopo 4 giorni	-	23,2	24,2	23,4	23,3	23,4
- dopo 5 giorni	-	-	24,2	-	-	-
- dopo 6 giorni	24,9	-	24,3	-	24,3	24,4
- dopo 8 giorni	25,0	24,2	-	24,4	24,6	24,7
- dopo 11 giorni	-	24,5	-	24,8	-	-
- dopo 12 giorni	25,8	-	25,3	-	25,2	25,4
- dopo 15 giorni	25,9	25,2	25,3	25,3	25,3	25,5
- dopo 21 giorni	26,3	25,6	26,0	25,8	25,8	25,9
- dopo 28 giorni	26,6	25,9	26,2	25,8	26,0	26,1
- dopo 35 giorni	26,8	25,8	26,2	25,8	26,1	26,2



Tabella III

Es. Cfr	Miscele idrofluoroeteri/idrofluorocarburanti (E/HFC)		Rapp. mol.
	sigle	formule chimiche	E/HFC
10	134E/HFC236ea	$\text{CHF}_2\text{OCHF}_2/\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$	50/50
11	227eaE/HFC134a	$\text{CF}_3\text{OCHF}_2\text{CF}_3/\text{CH}_2\text{FCF}_3$	60/40
12	143aE/HFC227ea	$\text{CH}_3\text{OCF}_3/\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$	1/99
13	218E/HFC152a	$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3/\text{CH}_3\text{CHF}_2$	50/50
14	236faE/HFC32	$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3/\text{CH}_2\text{F}_2$	55/45
15	125E/HFC32	$\text{CHF}_2\text{OCF}_3/\text{CH}_2\text{F}_2$	70/30
16	116E/HFC125	$\text{CF}_3\text{OCF}_3/\text{CHF}_2\text{CF}_3$	20/80







Tabella IV

Composizioni delle formulazioni utilizzate negli esempi 10-16 confronto, comprendenti le miscele espandenti di Tabella III. Le quantità sono in grammi.								
Componenti	Es. 10 cfr	Es. 11 cfr	Es. 12 cfr	Es. 13 cfr	Es. 14 cfr	Es. 15 cfr	Es. 16 cfr	
Polietero poliolo	100	100	100	100	100	100	100	
Acqua	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	
Catalizzatore	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
134E/HFC236ea 50/50 CHF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> CHFCHF <sub>2</sub>	23.61	-	-	-	-	-	-	
227eaE/HFC134a 60/40 CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	-	24,86	-	-	-	-	-	
143aE/HFC227ea 1/99 CH <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub> /CF <sub>3</sub> CHFCHF <sub>3</sub>	-	-	29,90	-	-	-	-	
218E/HFC152a 50/50 CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	-	-	-	17,73	-	-	-	
236faE/HFC32 55/45 CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-	-	-	-	14,89	-	-	
125E/HFC32 70/30 CHF <sub>2</sub> OCF <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	16,28	-	
116E/HFC125 20/80 CF <sub>3</sub> OCF <sub>3</sub> /CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	22,30	
Isocianato	170	170	170	170	170	170	170	

Tabella V

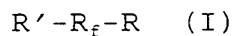
Caratteristiche fisiche delle schiume ottenute con le composizioni della Tabella IV.		
Esempio	Densità apparente Kg/m <sup>3</sup>	Morfologia della schiuma
Es. 10 cfr	40	schiuma completamente espansa, distribuzione grossolana delle dimensioni delle celle (morfologia non omogenea).
Es. 11 cfr	80	schiuma completamente espansa, distribuzione grossolana delle dimensioni delle celle.
Es. 12 cfr	>200	schiuma parzialmente espansa, distribuzione grossolana delle dimensioni delle celle.
Es. 13 cfr	>200	schiuma parzialmente espansa, distribuzione grossolana delle dimensioni delle celle.
Es. 14 cfr	>200	schiuma parzialmente espansa, distribuzione grossolana delle dimensioni delle celle.
Es. 15 cfr	-	non si forma schiuma.
Es. 16 cfr	-	non si forma schiuma.

OV

## RIVENDICAZIONI

1. Composizioni di fluidi per espandere schiume polimeriche, preferibilmente schiume poliuretatiche, comprendenti:

- HFC 365mfc da 5 a 8 parti in peso/100 parti di schiuma polimerica;
- uno più composti fluorurati, liquidi a temperatura ambiente e aventi punto di ebollizione da 50°C a 150°C, preferibilmente da 60°C a 130°C, e aventi formula:



in cui:

$R'$  é  $-(O)_{n_0}-C_nF_{2n}H$ ,  $-(O)_{n_0}-C_nH_{2n+1}$ , essendo  $n$  un intero da 1 a 4, preferibilmente 1 oppure 2;  
 $n_0$  é uguale a 0, 1;

$R$  é:  $-C_nF_{2n}H$ ,  $-C_mF_{2m+1}$ ; in cui

- nei terminali  $R$ ,  $R'$  un atomo di fluoro é opzionalmente sostituito con un atomo di cloro;
- $n$  é come sopra definito;  $m$  é un intero da 1 a 3;

$R_f$  é:

- perfluoroalchilene lineare, o ramificato quando possibile, da 2 a 12 atomi di carbonio, preferibilmente da 3 a 12 atomi di

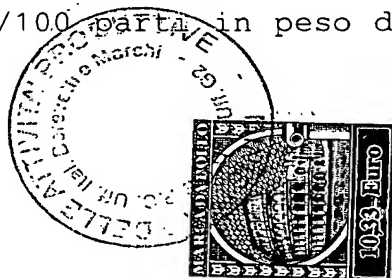
carbonio, contenente almeno un atomo di ossigeno etero, quando  $R_f$  ha questo significato n0 in  $R'$  é preferibilmente uguale a zero;

- perfluoropoliossalchilene comprendente unità distribuite statisticamente in catena, la catena essendo costituita da almeno due atomi di carbonio, dette unità scelte tra almeno una delle seguenti:

- $(CFXO)$  in cui  $X=F$  oppure  $CF_3$ ;
- $(CF_2(CF_2)_dO)$  in cui  $d$  è un intero compreso tra 1 e 3;
- $(C_3F_6O)$ ;

quando  $R_f$  é perfluoropoliossalchilene n0 in  $R'$  é preferibilmente uguale a 1.

2. Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto in peso dei composti di formula (I) rispetto al peso di HFC 365mfc varia da 0,005 a 0,1, preferibilmente da 0,01 a 0,08.
3. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-2, in cui nel caso di schiume poliuretaniche la quantità dei composti di formula (I) é da 0,2 a 1,5 parti in peso riferita a 100 parti in peso di poliolo e la quantità di HFC 365mfc varia da 20 a 25 parti in peso/100 parti in peso di poliolo.



4. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-3, in cui i composti di formula (I) hanno un peso molecolare da 230 a 500, preferibilmente da 250 a 450.
5. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-4, in cui l'unità  $(C_3F_6O)$  in  $R_f$  di formula (I) è scelta tra  $(CF_2CF(CF_3)O)$  o  $(CF(CF_3)CF_2O)$ .
6. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-5, in cui in formula (I)  $R$  è un gruppo scelto tra i seguenti:  $-CF_2H$ ,  $-CF_2CF_2H$  o  $-CFHCF_3$ .
7. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-6, in cui in formula (I)  $n_0$  di  $R'$  uguale a 1,  $R_f$  è una catena (per)fluoropolieterea scelta tra le strutture seguenti:
- 1)  $-(CF_2O)_a-(CF_2CF_2O)_b-$   
 $a$  e  $b$  essendo numeri interi; quando  $a$  è diverso da zero, allora  $b/a$  compreso tra 0,3 e 10, estremi inclusi; quando  $a$  è uguale a zero  $b$  è un intero come sotto definito;  
 con  $R$  in formula (I) =  $-C_nF_{2n}H$ ;
  - 2)  $-(CF_2-(CF_2)_{z'}-CF_2O)_{b'}-$   
 dove  $z'$  è un intero uguale a 1 o 2;  $b'$  è come sotto definito;
  - 3)  $-(C_3F_6O)_r-(C_2F_4O)_b-(CFL_0O)_t-$   
 $L_0 = -F, -CF_3$ ;  
 essendo  $r, b$  e  $t$  numeri interi; quando  $b$  e  $t$  sono


diversi da zero  $r/b = 0,5-2,0$ ,  $(r+b)/t = 10-30$  e sono presenti tutte le unità con indici  $r$ ,  $b$ , e  $t$ ; oppure  $b = t = 0$  ed  $r$  soddisfa la condizione sotto indicata;

oppure  $b = 0$  ed  $r$  e  $t$  sono diversi da zero;

$a$ ,  $b$ ,  $b'$ ,  $r$ ,  $t$ , sono numeri interi la cui somma é tale che il composto di formula (I) contenente il radicale bivalente  $R_f$  ha punto di ebollizione nell'intervallo sopra indicato.

8. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-7, in cui i fluidi di formula (I) sono scelti tra i seguenti:

- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{1,8}(\text{CF}_2\text{O})_{1,4}\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{O})_{0,7}\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3(\text{CF}_2\text{O})_{0,4}\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OCF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$



- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$
  - $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$
  - $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$ .
9. Composizioni secondo la rivendicazione 8, in cui i fluidi di formula (I) sono scelti tra i seguenti:
- $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  
 $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_2(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{H}$ ,  
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{OC}_2\text{H}_5$ .
10. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-9, in cui la quantità di HFC 365 mfc é sostituita fino al 50% in peso di HFC 365 mfc, da co-espandenti scelti tra i seguenti:
- idrofluorocarburi scelti tra HFC 134a 1,1,1,2 tetrafluoroetano  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$ , HFC 227ea 1,1,1,2,3,3,3 eptafluoropropano  $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}_3$ ;
  - idrocarburi con 5-6 atomi di carbonio, scelti tra i seguenti: n-pentano, ciclopentano, isopentano, n-esano.
11. Schiume polimeriche, preferibilmente poliuretaniche, contenenti come percento in peso sul totale, dal 5 al 10% delle composizioni delle rivendicazioni 1-10.
12. Schiume secondo la rivendicazione 11 scelte tra poliuretaniche o termoplastiche.
13. Uso delle composizioni secondo le rivendicazioni 1-10 per preparare schiume polimeriche, preferibilmente poliureta-

niche.

Milano, - 6 FEB. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

